

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/039154 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 25/30,
57/20 // (A01N 25/30, 57:20)Hofheim (DE). ZERRER, Ralf [DE/DE]; Karolingerring
10, 63791 Karlstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011698

(74) Anwalt: PACZKOWSKI, Marcus; Clariant Service
GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1,
65843 Sulzbach (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Oktober 2003 (22.10.2003)(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, ID, IL, JP,
KR, MX, SG, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(30) Angaben zur Priorität:
102 50 552.7 30. Oktober 2002 (30.10.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHERL, Franz,
Xaver [DE/DE]; Lessingstrasse 72, 84508 Burgkirchen
(DE). HESS, Joachim [DE/DE]; Schillerstrasse 4, 65719Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PESTICIDE FORMULATIONS CONTAINING ALKOXYLATED AMINES

(54) Bezeichnung: PESTIZIDFORMULIERUNGEN ENTHALTEND ALKOXYLIERTE AMINE

(57) Abstract: The invention relates particularly to compositions containing one or several pesticides and one or several alkoxyated amines. The inventive compositions are characterized by an improved effectiveness while being economical, easy to handle, and well tolerated by humans and the environment.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft insbesondere Zusammensetzungen enthaltend ein oder mehrere Pestizide und ein oder mehrere alkoxylierte Amine. Die Zusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine verbesserte Wirksamkeit besitzen und gleichzeitig wirtschaftlich, einfach zu handhaben und für Mensch und Umwelt gut verträglich sind.

BEST AVAILABLE COPY



WO 2004/039154 A1

Beschreibung

Pestizidformulierungen enthaltend alkoxylierte Amine

- 5 Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend Pestizide, insbesondere Mittel zur Verbesserung der Wirkung der biologischen Aktivität von Pflanzenschutzmitteln (Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Herbizide, Insektizide, Molluskide, Nematizide und Rodentizide).
- 10 Pflanzenschutzmittel sind chemische oder natürliche Substanzen, die in Pflanzenzellen, -gewebe oder parasitären Organismen in oder auf der Pflanze eindringen und diese schädigen und/oder zerstören.

- 15 Den größten Anteil an Pestiziden stellen Herbizide dar, gefolgt von Insektiziden und Fungiziden.

- Die wichtigsten Herbizide sind chemische Substanzen, die auf das Transportsystem von Pflanzen, beispielsweise durch eine Hemmung von Photosynthese, Fettsäurebiosynthese oder Aminosäurebiosynthese, einwirken
- 20 und zur Hemmung von Keimbildung und Wachstum bis zum Absterben der Pflanze führen.

- Bekannte Pestizide sind beispielsweise Herbizide der Substanzklasse N-Phosphonomethyl-glycin (Glyphosate). Glyphosate werden als sehr
- 25 umweltverträgliche und gleichzeitig hochwirksame und breit einsetzbare Herbizide in der Agrarwirtschaft in großen Mengen eingesetzt. Sie werden vorzugsweise als wasserlösliche Salze, beispielsweise als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz oder auch als freie Säure in wässrigen Formulierungen, aber auch in fester Form mit
- 30 Netzmitteln auf Blätter und Gräser aufgebracht, wo sie auf das Transportsystem der Pflanze einwirken und diese vernichten.

Die biologische Aktivität eines Pestizides kann anhand des Pflanzenwachstums bzw. der Schädigung der Pflanzen durch die Einwirkung des Wirkstoffes auf das Blatt oder über die Wurzeln in Abhängigkeit von der Wirkzeit und der Wirkkonzentration bestimmt werden. Ein generelles Problem ist, dass nur ein

5 Bruchteil des Wirkstoffes die gewünschte Aktivität entfaltet; der bei weitem größte Teil geht ungenutzt verloren.

Dieser ökologische und ökonomische Nachteil kann durch Zugabe von oberflächenaktiven Hilfsstoffen (Adjuvants) zu Pestizid-Formulierungen reduziert

10 werden.

Eine Verbesserung der Wirkung anionischer Pestizide kann, wie in WO 99/05914 beschrieben, dadurch erreicht werden, dass die anionische Wirksubstanz zusammen mit protonierten Polyaminen oder deren Derivaten als wässrige

15 kolloidale Dispersion formuliert wird.

US 5,750,468 lehrt, dass man die Konzentration von Glyphosat ohne Verminderung der biologischen Aktivität reduzieren kann, wenn man der Formulierung tertiäre oder quarternäre Etheramine zusetzt.

20

In US 5,616,811 werden alkoxylierte primäre Etheramine beansprucht und deren benetzende, emulgierende und tensidische Eigenschaften ausgelobt.

Dennoch ist man bestrebt, neue Zusammensetzungen oder Formulierungen von

25 Pestiziden mit verbesserter Wirksamkeit zu entwickeln, die gleichzeitig wirtschaftlich, einfach zu handhaben und für Mensch und Umwelt gut verträglich sind.

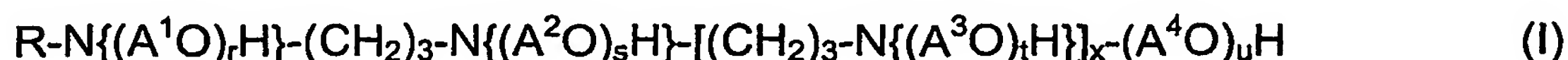
Überraschenderweise kann die Aufgabe dadurch gelöst werden, dass die Pestizid-

30 Zusammensetzung neben dem Pestizid auch bestimmte alkoxylierte Amine enthält.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend

a) ein oder mehrere Pestizide und

5 b) ein oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus Formel I



worin

10

R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 8 bis 19 C-Atomen, besonders bevorzugt für einen Talgfettrest steht,

15

A¹ bis A⁴ jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln -C₂H₄- oder -C₃H₆- sind,

r, s, t und u jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

20

die Summe der Zahlen r, s, t und u Werte von 10 bis 600, insbesondere von 100 bis 400 annimmt,

und

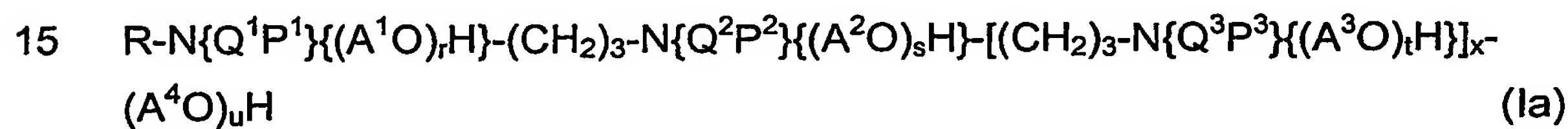
25

x eine Zahl von 1 bis 10 ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen die Verbindungen der Formel I vor- und nachstehend auch die Derivate, in denen ein oder mehrere N-Atome kein
30 freies Elektronenpaar besitzen, sondern in denen an diese N-Atome ein vierter Rest Q gebunden ist, welcher aus H und linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere H oder Methyl, ausgewählt ist. Innerhalb einer Verbindung können an verschiedene N-Atome verschiedene Reste Q gebunden

sein. In den Verbindungen, die einen oder mehrere dieser Reste Q enthalten, tragen die N-Atome, an die die Reste Q gebunden sind, eine positive Ladung. Entsprechende Gegenionen P können ausgewählt sein aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Resten der Formeln $R^6SO_3^-$, $R^7SO_4^-$ oder R^6COO^- worin R^6 und R^7 lineares oder verzweigtes C_8-C_{20} -, vorzugsweise $C_{10}-C_{18}$ -Alkyl, und R^7 zusätzlich auch C_7-C_{18} -Alkylphenyl bedeuten. Diese Struktureinheit wird im folgenden vereinfacht durch die Schreibweise {QP} wiedergegeben.

Die entsprechenden Derivate der Verbindungen der Formen I können demzufolge vereinfacht z.B. wie folgt durch Formel Ia beschrieben werden.



worin

R, A^1 bis A^4 , r, s, t, u und x die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

Q^1 , Q^2 und Q^3 jeweils unabhängig voneinander H oder eine lineare oder verzweigte Akylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen sind und

P^1 , P^2 und P^3 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Verbindungen der Formeln $R^6SO_3^-$, $R^7SO_4^-$ oder R^6COO^- worin R^6 und R^7 lineares oder verzweigtes C_8-C_{20} -, vorzugsweise $C_{10}-C_{18}$ -Alkyl, und R^7 zusätzlich auch C_7-C_{18} -Alkylphenyl bedeuten.

Als bevorzugte Reste P seien z.B. Laurylsulfat und Cumolsulfat genannt.

In den Verbindungen der Formel I bedeuten die Reste R vorzugsweise einen Kokosfettrest oder einen Talgfettrest.

5

Unter den alkoxylierten Aminen gemäß Formel I sind solche bevorzugt, worin

R ein Alkylrest mit 8 bis 19 C-Atomen, insbesondere ein Talgfettrest, ist,

10 A¹ bis A⁴ jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln -C₂H₄- oder -C₃H₆- sind,

r, s, t und u jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

15 die Summe der Zahlen r, s, t und u Werte von 10 bis 600, insbesondere von 100 bis 400 und besonders bevorzugt von 250 bis 350 annimmt, und

x 1 oder 2 bedeutet.

20 In den alkoxylierten Aminen der Formel I sind die Polyalkoxygruppen Polyethoxy- oder Polypropoxy- oder Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymere oder EO/PO-Random-Copolymere. Innerhalb einer Kette können 1 bis 400 EO- bzw. PO- bzw. EO/PO-Einheiten in statistischer Verteilung vorkommen. Insgesamt kann die Verbindung der Formel I 10 bis 600, bevorzugt 100 bis 400 und besonders
25 bevorzugt 250 bis 350 EO- bzw. PO- bzw. EO/PO-Einheiten enthalten.

Überraschenderweise lassen sich mit alkoxylierten Aminen gemäß Formel I sowohl feste als auch flüssige Pestizidformulierungen mit ausgezeichnetem Löslichkeitsverhalten in Wasser herstellen. Ein weiterer anwendungstechnischer
30 Vorteil ist die hohe Phasenstabilität hochkonzentrierter wässriger Formulierungen aus anionischen Pestiziden, insbesondere Glyphosaten in Salzform, gegebenenfalls agrochemischen Salzen und alkoxyliertem Amin gemäß Formel I.

Ein Auskristallisieren der ionischen Komponenten bei der Zugabe von alkoxyliertem Amin erfolgt auch bei längerer Lagerzeit nicht.

5 Neben der hohen Elektrolytstabilität zeigt das erfindungsgemäß eingesetzte Adjuvant eine Verbesserung der Kompatibilität und eine Verbesserung der biologischen Aktivität des Wirkstoffes in den Pflanzen.

10 Die erfindungsgemäß als Adjuvants in Pestizidformulierungen eingesetzten alkoxylierten Amine gemäß der Formel I werden in einer mehrstufigen Synthese hergestellt, beispielsweise wie folgt.

15 Primäres Alkylamin, beispielsweise Kokosamin oder Talgfettamin, wird mit oder ohne Katalysator unter N_2 vorgelegt und bei einer Temperatur von 40°C bis 90°C Acrylnitril innerhalb von 1 bis 2 Stunden zudosiert, wobei das Molverhältnis Amin zu Nitril von 1 zu 0,95 bis 1 zu 1,20 beträgt. Die Reaktion ist exotherm. Nach beendeter Zugabe wird 2 bis 6 Stunden bei Reaktionstemperatur nachgerührt. Das entstandene Nitril wird zuerst mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Die Hydrierung des Nitrils geschieht nach Standardbedingungen (Schüttelautoklav) mit einem geeigneten Katalysator, z.B. 20 Raney-Nickel, bei 70°C bis 120°C in Anwesenheit von Ammoniak und einem Wasserstoffdruck von 150 bis 180 bar bis zur Druckkonstanz. Nach Filtration des Autoklaveninhaltes wird das erhaltene Amin im Wasserstrahlvakuum destilliert.

25 Zur Herstellung alkoxylierter Amine gemäß Formel I wird das Amin wiederum mit Acrylnitril in analoger Weise umgesetzt und hydriert. Das erhaltene Triamin kann beispielsweise durch weitere Umsetzung mit Acrylnitril und nachfolgender Hydrierung zum Tetramin umgesetzt werden etc.

30 Zur Alkoxylierung wird trockenes Polyamin unter N_2 -Atmosphäre vorgelegt und in 2 Stufen ohne und mit einem geeigneten basischen Katalysator, z.B. NaOH bei 140 bis 200°C alkoxyliert. Dabei wird Ethylenoxid und/oder Propylenoxid schrittweise bis zum gewünschten Alkoxylierungsgrad (Aminzahl) addiert. Die Nachreaktion beträgt je nach Alkylenoxid 1 bis 3 Stunden.

Die entsprechenden Derivate der Verbindungen der Formel I, die Verbindungen der Formel Ia, in denen an ein oder mehrere N-Atome ein oder mehrere Reste Q gebunden sind, können z.B. aus den Verbindungen der Formel I nach Methoden, die dem Fachmann geläufig sind, hergestellt werden, beispielsweise durch
5 entsprechende Umsetzung der Verbindungen der Formel I mit HCl oder Methylchlorid.

Erfindungsgemäß eignen sich die alkoxylierten Amine der Formel I als Adjuvant in Pestizidformulierung zur Verbesserung der biologischen Aktivität von Herbiziden,
10 Insektiziden, Fungiziden, Akariziden, Bakteriziden, Molluskiden, Nematiziden und Rodentiziden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Verbindungen Herbizidformulierungen zugesetzt. Geeignete Herbizide sind, ohne die Erfindung auf diese einzuschränken, Acifluorfen, Asulam, Benazolin, Bentazone, Bilanafos, Bromacil, Bromoxynil, Chloramben, Clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, Dalapon, Dicamba,
15 Dichlorprop, Diclofop, Endothall, Fenac, Fenoxaprop, Flamprop, Fluazifop, Flumiclorac, Fluoroglycofen, Fomesafen, Fosamine, Glufosinate, Haloxyfop, Imazapic, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, MCPA, MCPB, Mecoprop, Methylarsensäure, Naptalam, Picloram, Quinclorac, Quizalofop, 2,3,6-TBA, TCA.

20

Bevorzugte Pestizide sind Herbizide der Substanzklasse N-Phosphonomethyl-glycin (Glyphosate). Unter den Glyphosaten sind die freie Säure und insbesondere die wasserlöslichen Salze bevorzugt. Unter den wasserlöslichen Salzen sind wiederum die Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-,
25 Alkylphosphonium, Sulfonylamin- und Aminoguanidinsalze bevorzugt. Hierbei bedeutet „Alkylamin“ besonders bevorzugt „Isopropylamin“.

Der Gehalt an Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemäßen Pestizidzubereitungen kann innerhalb großer Grenzen variieren. Bevorzugt sind
30 folgende Formulierungen.

Konzentrat-Formulierungen, die vor dem Gebrauch verdünnt werden („ready-to-use“- oder „built-in“-Zusammensetzung), enthalten das Pestizid vorzugsweise in

den Gewichtsmengen 5 bis 60 %, besonders bevorzugt 20 bis 40 % und Verbindungen der Formel I vorzugsweise in den Mengen von 5 bis 50 Gew.-%. Diese Mengenangaben beziehen sich auf die gesamte Konzentrat-Formulierung.

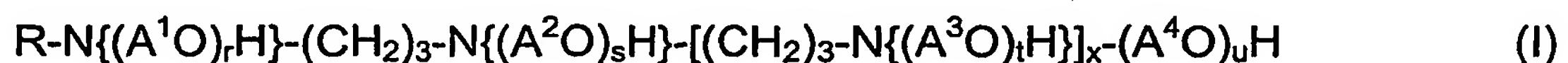
- 5 Alternativ können die erfindungsgemäßen Formulierungen in fester Form als Pulver, Pellets, Tabletten oder Granulate hergestellt werden, die vor dem Gebrauch in Wasser gelöst werden. Feste Zubereitungen enthalten das Pestizid vorzugsweise in den Gewichtsmengen von 20 bis 80 %, besonders bevorzugt von 50 bis 75 %, insbesondere bevorzugt von 60 bis 70 % und Verbindungen der
- 10 Formel I vorzugsweise in den Gewichtsmengen von 5 bis 80 %, besonders bevorzugt von 30 bis 60 %. Diese Mengenangaben beziehen sich auf die gesamte feste Zubereitung.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung

15

- a) eines oder mehrerer Pestizide und
- b) einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus Formel I

20



worin

25

R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen steht,

A¹ bis A⁴ jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln -C₂H₄- oder -C₃H₆- sind,

30

r, s, t und u jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

die Summe der Zahlen r, s, t und u Werte von 10 bis 600 annimmt,

und

x eine Zahl von 1 bis 10 ist,

- 5 und wobei die Verbindungen der Formel I auch solche Derivate umfassen, in denen an ein oder mehrere N-Atome ein vierter Rest gebunden ist, der aus H und linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen ausgewählt ist und die Gegenionen dieser Derivate ausgewählt sind aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, 10 Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Verbindungen der Formeln $R^6SO_3^-$, $R^7SO_4^-$ oder R^6COO^- worin R^6 und R^7 lineares oder verzweigtes C_8-C_{20} -, vorzugsweise $C_{10}-C_{18}$ - 15 Alkyl, und R^7 zusätzlich auch C_7-C_{18} -Alkylphenyl bedeuten,

zur Kontrolle und/oder Bekämpfung von Unkraut.

- Hierbei können das oder die Pestizide und die eine oder die mehreren 20 Verbindungen der Formel I auch in Form einer sogenannten „Tank-mix“-Zusammensetzung vorliegen. In einer derartigen Zusammensetzung liegen sowohl das oder die Pestizide als auch die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I getrennt voneinander vor. Beide Zusammensetzungen werden vor der Ausbringung, in der Regel kurz vorher, miteinander vermischt. Im „Tank-mix“- 25 Verfahren liegt das Pestizid vor der Vermischung bevorzugt in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Xylol oder Solvesso, halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid oder Dichlorethan oder methylierten Ölen wie Methylestern des Soja- oder Rapsöls, 30 vor. Im „Tank-mix“-Verfahren liegt die Verbindung der Formel I vor der Vermischung bevorzugt in Substanz oder in Wasser vor. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen sowohl das oder die Pestizide als auch die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I in Wasser vor.

In der Spritzbrühe ist die Konzentration des oder der Pestizide vorzugsweise von 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,025 bis 3 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0,025 bis 2 Gew.-% bezogen auf die gesamte Spritzbrühe. Die Konzentration der einen oder der mehreren Verbindungen der Formel I in der Spritzbrühe ist vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0,2 bis 1 Gew.-% bezogen auf die gesamte Spritzbrühe. Das Verhältnis Adjuvant zu Pestizid in der Spritzbrühe ist vorzugsweise von 1:10 bis 500:1, besonders bevorzugt von 1:4 bis 4:1.

10

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können Verdickungsmittel, Antigelmittel, Frostmittel, Lösungsmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, weitere Adjuvants, Bindemittel, Antischaummittel, Verdünner, Sprengmittel und Netzmittel enthalten. Als Verdickungsmittel können Xanthan gum und/oder Cellulose, beispielsweise Carboxy-, Methyl-, Ethyl- oder Propylcellulose in den Gewichtsmengen von 0,01 bis 5 %, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt werden. Als Lösungsmittel eignen sich Monopropylenglycol, tierische und mineralische Öle. Als Dispergiermittel und Emulgator eignen sich nichtionische, amphotere, kationische und anionische Tenside. Als Konservierungsmittel können organische Säuren und ihre Ester, beispielsweise Ascorbinsäure, Ascorbinpalmitat, Sorbat, Benzoesäure, Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoat, Propionate, Phenol, beispielsweise 2-Phenylphenat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Formaldehyd, schwefelige Säure und deren Salze eingesetzt werden. Als Entschäumer eignen sich Polysilicone. Weitere Adjuvants können Polyglycerinester, Alkoholethoxylate, Alkylpolysacharide, Fettaminethoxylate, Sorbitan- und Sorbitolethoxylatderivate und Derivate der Alk(en)ylbernsteinsäureanhydrid sein. Das Mischungsverhältnis dieser Adjuvants zu den erfindungsgemäß eingesetzten alkoxylierten Aminen gemäß Formel I kann im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegen. Für feste Formulierungen kommen als Bindemittel Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Zucker, beispielsweise Sucrose, Sorbitol oder Stärke in Betracht. Als Verdünner, Absorber oder Träger eignen sich Carbon Black, Talg, Kaolin, Aluminium-, Calcium- oder Magnesiumstearat, Natriumtripolyphosphat, Natriumtetraborat, Natriumsulphat,

15

20

25

30

Silikate und Natriumbenzoat. Als Sprengmittel wirken Cellulose, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Natrium- oder Kaliumacetat, Carbonate, Bicarbonate, Sesquicarbonate, Ammoniumsulfat oder Kaliumhydrogenphosphat. Als Netzmittel können Alkoholethoxylate/-propoxylate
5 verwendet werden.

Ein großer anwendungstechnischer Vorteil ist die hohe Salzstabilität der erfindungsgemäßen Pestizid-Formulierungen mit alkoxylierten Aminen gemäß Formel I im wässrigen Medium auch bei hoher Pestizid-Konzentration.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Pestizidzubereitungen neben dem Wirkstoff und einem oder mehreren alkoxylierten Aminen gemäß Formel I agrochemische Salze, bevorzugt Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Ammoniumthiocyanat und/oder Ammoniumchlorid.

15

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können nach den üblichen Methoden angewandt werden. Wässrige Konzentrate und feste Formulierungen werden vor dem Ausbringen mit der entsprechenden Menge an Wasser verdünnt.

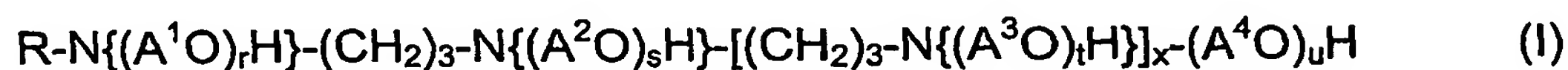
Pro Hektar werden Pestizidmengen im Bereich von 0,1 bis 5 kg, bevorzugt 0,3 bis
20 2,5 kg ausgebracht. Der Anteil des erfindungsgemäßen Adjuvant liegt im Bereich von 0,002 bis ca. 1,0 kg/ha. Das Volumen der für die Aussprühung erstellten Pestizidformulierung liegt bevorzugt im Bereich von 50 bis 1000 l/ha, kann aber für spezielle Ausbringungsmethoden, beispielsweise für "control droplet application", auch 10 bis 50 l/ha sein.

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung enthaltend

5 a) ein oder mehrere Pestizide und

b) eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus Formel I



10

worin

R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen steht,

15

A^1 bis A^4 jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln $-C_2H_4-$ oder $-C_3H_6-$ sind,

r, s, t und u jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

20

die Summe der Zahlen r, s, t und u Werte von 10 bis 600 annimmt, und

25

x eine Zahl von 1 bis 10 ist,

und wobei die Verbindungen der Formel I auch solche Derivate umfassen, in denen an ein oder mehrere N-Atome ein vierter Rest gebunden ist, der aus H und linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen ausgewählt ist und die Gegenionen dieser Derivate ausgewählt sind aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat,

30

Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Verbindungen der Formeln $R^6SO_3^\ominus$, $R^7SO_4^\ominus$ oder R^6COO^\ominus worin R^6 und R^7 lineares oder verzweigtes C₈-C₂₀-Alkyl, und R^7 zusätzlich auch C₇-C₁₈-Alkylphenyl bedeuten.

5

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Pestizide ausgewählt sind aus der Substanzklasse N-Phosphonomethyl-glycin (Glyphosat).

10

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Glyphosat als freie Säure oder als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz vorliegt.

15

4. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen der Formel I enthält, worin

20

R ein Alkylrest mit 8 bis 19 C-Atomen ist,

A¹ bis A⁴ jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln -C₂H₄- oder -C₃H₆- sind,

25

r, s, t und u jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

die Summe der Zahlen r, s, t und u Werte von 10 bis 600 annimmt, und

30

x 1 oder 2 bedeutet.

5. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R ein Talgfettrest ist.

6. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als eine vor dem Gebrauch zu verdünnende Konzentrat-Formulierung vorliegt und 5 bis 60 Gew.-% Pestizid und 5 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.
7. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als eine vor dem Gebrauch in Wasser zu lösende feste Formulierung vorliegt und 20 bis 80 Gew.-% Pestizid und 5 bis 80 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.
8. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Spritzbrühe vorliegt und 0,001 bis 10 Gew.-% Pestizid und 0,01 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.
9. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie agrochemische Salze, vorzugsweise Ammoniumsalze, enthält.
10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die agrochemischen Salze ausgewählt sind aus Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Ammoniumthiocyanat und/oder Ammoniumchlorid.
11. Verwendung
 - a) eines oder mehrerer Pestizide und
 - b) einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus Formel I



worin

R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen steht,

5

A¹ bis A⁴ jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln -C₂H₄- oder -C₃H₆- sind,

10

r, s, t und u jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

die Summe der Zahlen r, s, t und u Werte von 10 bis 600 annimmt, und x eine Zahl von 1 bis 10 ist,

15

und wobei die Verbindungen der Formel I auch solche Derivate umfassen, in denen an ein oder mehrere N-Atome ein vierter Rest gebunden ist, der aus H und linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen ausgewählt ist und die Gegenionen dieser Derivate ausgewählt sind aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Verbindungen der Formeln

20

R⁶SO₃[⊖], R⁷SO₄[⊖] oder R⁶COO[⊖] worin R⁶ und R⁷ lineares oder verzweigtes C₈-C₂₀-Alkyl, und R⁷ zusätzlich auch C₇-C₁₈-Alkylphenyl bedeuten,

25

zur Kontrolle und/oder Bekämpfung von Unkraut.

30

12. Verwendung gemäß Anspruch 11 im Tank-mix-Verfahren.

13. Verwendung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Pestizide in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel vorliegen

und die Verbindung oder die Verbindungen gemäß Formel I in Substanz oder Wasser vorliegen und die genannten Substanzen vor der Ausbringung miteinander vermischt werden.

- 5 14. Verwendung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Pestizide und die eine oder die mehreren Verbindungen gemäß Formel I in Wasser vorliegen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/30 A01N57/20 //(A01N25/30,57:20)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 40 19 362 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 3 January 1991 (1991-01-03) page 2, line 35-54; example 1 ---	1-14
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198523 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1985-138929 XP002270129 & JP 60 075324 A (NEOS KK), 27 April 1985 (1985-04-27) abstract ---	1-14
A	EP 0 417 896 A (TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD) 20 March 1991 (1991-03-20) page 2, line 32 -page 3, line 1 page 3, line 33-52; tables 1,2 --- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 2004

Date of mailing of the international search report

01/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11698

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02 43492 A (GRIFFITHS PAUL LESLIE; MARTIN ASHLEY SCOTT (AU); HUNTSMAN CORP AUS) 6 June 2002 (2002-06-06) page 3, line 25-31 page 8, line 20 -page 9, line 14; examples 1-3,7-9,12-14 -----	1-14
A	WO 96 32839 A (MONSANTO CO) 24 October 1996 (1996-10-24) cited in the application page 6, line 7 -page 7, line 3 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11698

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4019362	A	03-01-1991	FR 2648316 A1 AU 5756590 A BR 9002986 A CA 2019087 A1 DE 4019362 A1 DK 149390 A GB 2233229 A , B GR 90100459 A HU 54023 A2 IE 902130 A1 IT 1248734 B JP 3034901 A LU 87747 A1 NL 9001407 A PT 94414 A SE 9002166 A ZA 9004785 A	21-12-1990 03-01-1991 20-08-1991 20-12-1990 03-01-1991 21-12-1990 09-01-1991 15-11-1991 28-01-1991 02-01-1991 26-01-1995 14-02-1991 18-02-1991 16-01-1991 08-02-1991 21-12-1990 24-04-1991
JP 60075324	A	27-04-1985	NONE	
EP 0417896	A	20-03-1991	DE 69014037 D1 DE 69014037 T2 EP 0417896 A1 JP 2044876 C JP 3130202 A JP 7074124 B US 5360783 A	15-12-1994 20-07-1995 20-03-1991 09-04-1996 04-06-1991 09-08-1995 01-11-1994
WO 0243492	A	06-06-2002	WO 0243492 A1 AU 2300802 A BR 0116103 A CA 2430381 A1 EP 1339283 A1	06-06-2002 11-06-2002 03-02-2004 06-06-2002 03-09-2003
WO 9632839	A	24-10-1996	US 5750468 A AT 187602 T AU 691425 B2 AU 5325196 A BR 9608102 A CA 2214376 A1 CA 2318657 A1 CN 1187105 A , B CZ 9703327 A3 DE 69605660 D1 DE 69605660 T2 DK 820231 T3 EP 0820231 A2 ES 2142055 T3 GR 3032560 T3 HK 1014831 A1 HU 9801372 A2 JP 3015107 B2 JP 10513478 T KR 250404 B1 NZ 305278 A PL 322682 A1 PT 820231 T RO 117139 B1	12-05-1998 15-01-2000 14-05-1998 07-11-1996 20-07-1999 24-10-1996 24-10-1996 08-07-1998 18-02-1998 20-01-2000 13-07-2000 27-03-2000 28-01-1998 01-04-2000 31-05-2000 31-05-2002 28-09-1998 06-03-2000 22-12-1998 01-04-2000 25-02-1999 16-02-1998 31-05-2000 30-11-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11698

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9632839	A	RU 2190329 C2	10-10-2002
		TR 9701141 T1	21-02-1998
		WO 9632839 A2	24-10-1996
		US RE37866 E1	01-10-2002
		ZA 9602816 A	02-10-1996
<hr/>			

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 03/11698

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/30 A01N57/20 //(A01N25/30,57:20)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 40 19 362 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 3. Januar 1991 (1991-01-03) Seite 2, Zeile 35-54; Beispiel 1 ---	1-14
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198523 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1985-138929 XP002270129 & JP 60 075324 A (NEOS KK), 27. April 1985 (1985-04-27) Zusammenfassung ---	1-14
A	EP 0 417 896 A (TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD) 20. März 1991 (1991-03-20) Seite 2, Zeile 32 -Seite 3, Zeile 1 Seite 3, Zeile 33-52; Tabellen 1,2 ---	1-14
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02 43492 A (GRIFFITHS PAUL LESLIE; MARTIN ASHLEY SCOTT (AU); HUNTSMAN CORP AUS) 6. Juni 2002 (2002-06-06) Seite 3, Zeile 25-31 Seite 8, Zeile 20 -Seite 9, Zeile 14; Beispiele 1-3,7-9,12-14 ---	1-14
A	WO 96 32839 A (MONSANTO CO) 24. Oktober 1996 (1996-10-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 7 -Seite 7, Zeile 3 -----	1-14

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

International Patent Symbol

PCT/EP 03/11698

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4019362	A	03-01-1991	FR 2648316 A1 21-12-1990
			AU 5756590 A 03-01-1991
			BR 9002986 A 20-08-1991
			CA 2019087 A1 20-12-1990
			DE 4019362 A1 03-01-1991
			DK 149390 A 21-12-1990
			GB 2233229 A , B 09-01-1991
			GR 90100459 A 15-11-1991
			HU 54023 A2 28-01-1991
			IE 902130 A1 02-01-1991
			IT 1248734 B 26-01-1995
			JP 3034901 A 14-02-1991
			LU 87747 A1 18-02-1991
			NL 9001407 A 16-01-1991
			PT 94414 A 08-02-1991
			SE 9002166 A 21-12-1990
			ZA 9004785 A 24-04-1991
JP 60075324	A	27-04-1985	KEINE
EP 0417896	A	20-03-1991	DE 69014037 D1 15-12-1994
			DE 69014037 T2 20-07-1995
			EP 0417896 A1 20-03-1991
			JP 2044876 C 09-04-1996
			JP 3130202 A 04-06-1991
			JP 7074124 B 09-08-1995
			US 5360783 A 01-11-1994
WO 0243492	A	06-06-2002	WO 0243492 A1 06-06-2002
			AU 2300802 A 11-06-2002
			BR 0116103 A 03-02-2004
			CA 2430381 A1 06-06-2002
			EP 1339283 A1 03-09-2003
WO 9632839	A	24-10-1996	US 5750468 A 12-05-1998
			AT 187602 T 15-01-2000
			AU 691425 B2 14-05-1998
			AU 5325196 A 07-11-1996
			BR 9608102 A 20-07-1999
			CA 2214376 A1 24-10-1996
			CA 2318657 A1 24-10-1996
			CN 1187105 A , B 08-07-1998
			CZ 9703327 A3 18-02-1998
			DE 69605660 D1 20-01-2000
			DE 69605660 T2 13-07-2000
			DK 820231 T3 27-03-2000
			EP 0820231 A2 28-01-1998
			ES 2142055 T3 01-04-2000
			GR 3032560 T3 31-05-2000
			HK 1014831 A1 31-05-2002
			HU 9801372 A2 28-09-1998
			JP 3015107 B2 06-03-2000
			JP 10513478 T 22-12-1998
			KR 250404 B1 01-04-2000
			NZ 305278 A 25-02-1999
			PL 322682 A1 16-02-1998
			PT 820231 T 31-05-2000
			RO 117139 B1 30-11-2001

PCT/EP 03/11698

RU	2190329	C2	10-10-2002
TR	9701141	T1	21-02-1998
WO	9632839	A2	24-10-1996
US	RE37866	E1	01-10-2002
ZA	9602816	A	02-10-1996

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.